



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 32 440 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 32 440.8  
㉑ Anmeldetag: 12. 8. 96  
㉒ Offenlegungstag: 19. 2. 98

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**B01J 31/26**  
C 01 G 1/00  
C 01 F 7/00  
C 07 C 41/03  
C 07 C 43/11  
C 07 C 43/13  
// (B01J 31/26,  
105:24) (B01J 31/26,  
105:98)

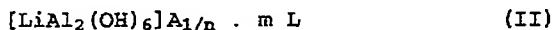
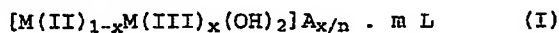
DE 196 32 440 A 1

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:  
Gehrer, Eugen, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Hesse,  
Michael, Dr., 67549 Worms, DE; Grosch, Georg  
Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Burkhart,  
Bernd, Dr., 67112 Mutterstadt, DE; Oftring, Alfred,  
Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Kahmen, Martin aus  
dem, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE

⑤ Verfahren zur Herstellung von aus Polykationen aufgebauten, geformten Mischhydroxiden

⑤ Herstellung von aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I oder II



wobei

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,  
M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,  
A mindestens ein anorganisches Anion und  
L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,  
n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei  
mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet  
und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,  
welche mit

(a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder  
Polycarbonsäuren oder deren Salzen,

(b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren  
Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring  
in der Seitenkette,

(c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,

(d) Carbonsäureanhydriden,

(e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder  
deren Salzen,

(f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten,

(g) langkettigen Paraffinen,

(h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen,

(j) Alkoholen oder Phenolen oder

(k) aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C<sub>7</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert sind, indem die mit den Additiven  
(a) bis (k) modifizierten Mischhydroxide I bzw. II durch  
verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden...

DE 196 32 440 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 97 702 068/66

13/2



Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden, bindemittelhaltige, aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide sowie ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit unter Verwendung der genannten aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide als Alkoxylierungskatalysatoren.

Alkoxylierungsprodukte mit einer engen Molekulargewichtsverteilung oder Homologenverteilung, sogenannte "Narrow-cut", "Narrow-range"- oder "Peaked"-Alkoxyate, gewinnen in zunehmendem Maße an Bedeutung, da sie gegenüber normalen Alkoxyaten mit breiter Verteilung, die üblicherweise mit Alkalimetallhydroxiden oder Bortrifluorid-Addukten als Katalysatoren hergestellt werden, verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Sie finden hauptsächlich Verwendung als Tenside in wasch-, Reinigungs- und Körperpflegemitteln, daneben aber auch in der Papier- und der Textilfaserindustrie. Effiziente Synthesewege für derartige "Narrow-cut"-Alkoxyate werden daher vorzugsweise gesucht.

Aus der WO-A 95/04024 (1) sind mit Additiven modifizierte, aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide wie Hydrotalkite als Alkoxylierungskatalysatoren für die Herstellung von "Narrow-cut"-Alkoxyaten bekannt. Diese Katalysatoren werden bei Alkoxylierungen als Pulver eingesetzt.

Das angesprochene Alkoxylierungsverfahren zeigt jedoch Schwächen bei der Aufarbeitung der Produkte nach erfolgter Umsetzung. Es wird generell nur vorgeschlagen, den Alkoxylierungskatalysator abzufiltrieren. Eine einfache Abfiltration bereitet jedoch große Schwierigkeiten, da die beschriebenen Katalysatoren meist so feinteilig sind, daß der Filter bereits nach kurzer Zeit zugesetzt ist und nichts mehr durchläßt.

Aus diesem Grunde wurde bereits im Stand der Technik empfohlen, diverse Hilfsmittel vor oder bei der Abfiltration derartiger Alkoxylierungskatalysatoren zuzusetzen, so beispielsweise nichtpolymere Fällungsmittel wie Carbonsäuren, z. B. Citronensäure, gemäß der DE-A 41 01 740 (2), Koagulierungsmittel wie Säuren generell oder Harze, Naturkautschuk oder Polysaccharide gemäß der WO-A 92/12951 (3) oder Wasser in Kombination mit einem Filterhilfsmittel wie Kieselgur, Holzmehl, Cellulose oder Celluloseacetat gemäß der DE-A 41 10 834 (4).

Derartige Hilfsmittel bringen wiederum andere Nachteile mit sich. So wird der Gesamtprozeß dadurch umständlicher und aufwendiger. Eine Wiederverwendung des abgetrennten Katalysators, der mit den genannten Hilfsmitteln verunreinigt ist, ist nicht oder nur nach aufwendiger Wiederabtrennung der Hilfsmittel möglich.

In der deutschen Patentanmeldung Az. 195 05 037.1 (5) wird ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit unter Verwendung von mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden wie Hydrotalkiten beschrieben. Hierbei wird nach erfolgter Alkoxylierung eine bestimmte Menge Wasser zugesetzt, Agglomeration herbeigeführt und abfiltriert.

Die US-A 5 399 329 (6) und die US-A 5 507 980 (7) offenbaren spezielle Hydrotalkite mit Blattstruktur und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Blattstruktur ist bedingt durch den Einbau von aliphatischen Monocarbon-

säuren mit 1 bis 6 C-Atomen in das Kristallgitter. Diese Hydrotalkite werden allgemein als Katalysatoren empfohlen.

Die genannten Alkoxylierungskatalysatoren weisen aber noch eine Reihe von weiteren Mängeln auf. Insbesondere ist der Gehalt an als Nebenprodukt bei der Alkoxylierung entstehendem Polyalkylenglykol sowie an nicht alkoxylierter Ausgangsverbindung noch zu hoch. Die Molekulargewichtsverteilung ist ebenfalls noch zu breit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, effizientere und gleichzeitig dabei einfach und wirtschaftlich herzustellende Alkoxylierungskatalysatoren bereitzustellen, die die oben geschilderten Mängel nicht mehr aufweisen und insbesondere gleichzeitig einfach abtrennbar sind.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden der allgemeinen Formel I oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,

welche mit

(a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,

(b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,

(c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,

(d) Carbonsäureanhydriden,

(e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,

(f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten,

(g) langkettigen Paraffinen,

(h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen, Alkoholen oder Phenolen oder

(k) aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C<sub>7</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert sind, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die mit den Additiven (a) bis (k) modifizierten Mischhydroxide I bzw. II durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden.

Die zugrundeliegenden aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide I und II sind aus dem Stand der Technik, z. B. aus (1), bekannt und werden nachfolgend näher charakterisiert.

Als zweiwertige Metallionen M(II) kommen insbesondere Zink, Calcium, Strontium, Barium, Eisen, Kobalt, Nickel, Cadmium, Mangan, Kupfer sowie vor allem Magnesium in Betracht.

Als dreiwertige Metallionen M(III) kommen insbesondere Eisen, Chrom, Mangan, Wismut, Cer sowie vor allem Aluminium in Betracht.



Als anorganische Anionen A eignen sich insbesondere Hydrogencarbonat, Sulfat, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydroxid sowie vor allem Carbonat.

Die Wertigkeit oder die mittlere Wertigkeit  $n$  des oder der anorganischen Anionen A liegt normalerweise im Bereich von 1 bis 3.

L bedeutet ein organisches Lösungsmittel, insbesondere einen Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, oder vor allem Wasser.

Es ist eine große Anzahl aus Polykationen aufgebauter Mischhydroxide zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen bekannt. Daneben sind auch derartige Mischhydroxide zwischen ein- und dreiwertigen Metallen bekannt ("Lithiumaluminat", siehe allgemeine Formel II) — Die Mehrzahl dieser Verbindungen besitzt eine Schichtstruktur (typischer Vertreter: Hydrotalkit), jedoch sind auch Mischhydroxide mit davon abweichender Struktur bekannt.

In der Literatur finden sich für Mischhydroxide mit Schichtstruktur eine Anzahl von synonymen Bezeichnungen, z. B. "Anionische Tone", "Anionic clays", "Hydrotalkit-ähnliche Verbindungen", "Layered double hydroxides (= LDHs)", "Feitknecht-Verbindungen" oder "Doppelschichtstrukturen".

Die Substanzklasse der Mischhydroxide mit Schichtstruktur ist in den Übersichtsartikeln von Cavani et al. oder Allmann ausführlich beschrieben (F. Cavani, F. Trifiro' und A. Vaccari, "Hydrotalcitetype anionic clays: preparation, properties and applications", *catalysis Today*, 11 (1991) 173—301; R. Allmann, "Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen", *Chimia* 24 (1970) 99—108).

Als Beispiele für aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide, welche keine Schichtstruktur besitzen, seien die Ettringite genannt. Diese Verbindungen sind von Feitknecht et al. beschrieben worden, ihre Struktur wurde von Moore et al. bestimmt (W. Feitknecht und H.W. Buser, "Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze", *Helv. Chim. Acta* 32 (1949) 2298—2305; A.E. Moore und H.F. Taylor, "Crystal structure of ettringite", *Acta Cryst. B* 26 (1970) 386—393).

Charakteristisch für alle erfindungsgemäß verwendeten Mischhydroxide ist eine Struktur, welche aus positiv geladenen Mischhydroxid-Einheiten (Polykationen) besteht, zwischen denen sich zum Ladungsausgleich Anionen befinden. Zwischen den positiv geladenen Einheiten befinden sich neben den Anionen A in der Regel auch Lösungsmittelmoleküle L. Diese Polykationen sind in der Regel Schichten, können aber auch, z. B. beim Ettringit, andere Formen annehmen. Die Anionen zwischen den Polykationen lassen sich im allgemeinen austauschen.

Die Struktur der Mischhydroxide, insbesondere der Abstand der Polykationen voneinander, kann durch Röntgendiffraktometrie ermittelt werden. Die Abstände der Polykationen voneinander, z. B. die Schichtabstände beim Hydrotalkit, sind hauptsächlich von der Natur der Anionen A abhängig und können zwischen ca. 4 A und ca. 45 A betragen.

Ein wichtiger Vertreter der Mischhydroxide mit Schichtstruktur ist der Hydrotalkit. Der natürlich vorkommende Hydrotalkit besitzt die chemische Zusammensetzung  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Hydrotalkit besitzt eine Struktur, in welcher Brucit-ähnliche Schichten aufgrund der Substitution einiger zweiwertiger Magnesiumionen durch dreiwertige Aluminiumionen eine positive Ladung tragen. Diese Polykationen-Schichten

wechseln ab mit Zwischenschichten, welche Carbonat-Anionen sowie Wasser enthalten. Die Struktur des Hydrotalkits ist ausführlich in der oben zitierten Literatur, z. B. von Cavani et al., beschrieben.

Es sind auch einfache Hydroxid-Salze bekannt, welche aus Polykationen und dazwischen befindlichen Anionen aufgebaut sind. Während die oben beschriebenen Mischhydroxide aus Heteropolykationen aufgebaut sind, beinhaltet diese Struktur derartiger Verbindungen Isopolykationen. Beispiel dafür ist der Hydrozinkit (basisches Zinkcarbonat), dessen Struktur von Ghose bestimmt wurde (S. Ghose, "The crystal structure of hydrozincite,  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2$ ", *Acta Cryst.* 17 (1964) 1051—1057). Verbindungen dieser Klasse können ebenfalls als Ausgangsmaterial für Alkoxylierungskatalysatoren dienen.

Beim Erwärmen der Mischhydroxide wird bis zu Temperaturen von ca. 200°C zunächst das zwischen den Polykationen befindliche Lösungsmittel, meist Kristallwasser, abgegeben. Bei höheren Temperaturen, etwa beim Kalzinieren auf 500°C, werden unter Zerstörung der Struktur die Polykationen abgebaut und gegebenenfalls auch das Anion zersetzt. Die Kalzinierung ist, sofern sie nicht bei allzu hohen Temperaturen durchgeführt wurde, reversibel (sog. "Memory-Effekt").

Mischhydroxide können relativ einfach im Labor hergestellt werden. Außerdem kommen eine Reihe dieser Verbindungen in der Natur als Mineralien vor; Beispiele hierfür sind:

Hydrotalkit  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
Takovit  $[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
Hydrocalumit  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
Magaldrat  $[\text{Mg}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_{31}](\text{SO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$   
Pyroaurit  $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$   
Ettringit  $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ .

Die Synthese eines Mischhydroxids im Labor geschieht in der Regel durch Fällung, wobei eine Lösung, welche die Kationen in einer gelösten Form enthält, mit einer zweiten alkalischen Lösung, welche das oder die Anionen in einer gelösten Form enthält, zusammengebracht wird. Die genaue Ausführung dieser Fällung (pH-Wert, Temperatur, Alterung des Niederschlags) kann einen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der gefällten Verbindung und/oder deren Kristallmorphologie haben.

Für Alkoxylierungsverfahren werden solche Mischhydroxide der allgemeinen Formel I bevorzugt, in der M(II) Magnesium, M(III) Aluminium und A Carbonat bedeutet. Insbesondere eignet sich natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Hydrotalkit.

Zur Modifizierung ("Hydrophobierung") der beschriebenen Mischhydroxide eignen sich Additive der folgenden Substanzklassen:

(a) aromatische oder heteroaromatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder deren Salze, vor allem Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppen substituiert sein kann, z. B. Benzoesäure, p-, m- oder p-Methylbenzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, p-iso-Propylbenzoesäure, p-Ethylbenzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Pyridinmono- und -dicarbonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

(b) aliphatische Mono- oder Polycarbonsäuren, insbesondere Mono- oder Dicarbonsäuren, oder de-



ren Salze mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette, z. B. Phenyl-C<sub>2</sub>- bis -C<sub>4</sub>-alkansäuren wie Phenylelessigsäure, 3-Phenylpropionsäure oder 4-Phenylbuttersäure, Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexyl-C<sub>2</sub>- bis -C<sub>4</sub>-alkansäuren wie Cyclohexylelessigsäure, 3-(Cyclohexyl)propionsäure oder 4-(Cyclohexyl)buttersäure, Zimtsäure, o- oder p-Chlorzimtsäure, Pyridylelessigsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

(c) Halbester von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren und deren Salze, vorzugsweise Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C<sub>1</sub>- bis -C<sub>18</sub>-alkylhalbester, z. B. Phthalsäure- oder Terephthalsäure-monomethylester, -monoethylester oder -monobutylester;

(d) aliphatische und vor allem alicyclische und aromatische Carbonsäureanhydride, z. B. Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid;

(e) aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren und deren Salze, z. B. Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Naphtholsulfonsäuren sowie die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren;

(f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfate, insbesondere Alkalimetall-C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfate, z. B. Natrium- oder Kalium-Decylsulfat oder -Dodecylsulfat;

(g) langkettige Paraffine, insbesondere C<sub>8</sub>- bis C<sub>50</sub>-n-Alkane, vor allem C<sub>10</sub>- bis C<sub>30</sub>-n-Alkane wie n-Decan oder n-Dodecan;

(h) Polyetherole oder Polyetherpolyole, d. h. Ether-sauerstoffbrücken aufweisende einwertige (Polyetherole, Polyalkylenglykolmonoether oder -ester) oder mehrwertige Alkohole (Polyetherpolyole), insbesondere alkoxylierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohole, alkoxylierte C<sub>1</sub> bis C<sub>30</sub>-Carbonsäuren aliphatischer oder aromatischer Struktur oder alkoxylierte C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Phenole, wobei pro Mol Hydroxylgruppe 1 bis 50, vor allem 2 bis 30 mol eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxids oder eine Mischung hieraus, welche im alkoxylierten Produkt zu einer statistischen Mischung oder vorzugsweise zu einer blockweisen Gruppierung der verschiedenen Alkylenoxid-Einheiten führt, eingesetzt werden; die Additive (h) sind teilweise strukturgleich mit den bei Alkoxylierungen von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen unter Verwendung der entsprechend additierten Mischhydroxide I oder II erhaltenen Produkten;

(j) Alkohole oder Phenole, welche zwischen oder nicht zwischen den Schichten des Mischhydroxids I oder II eingebaut sind (sofern dieses Mischhydroxid Schichtstruktur aufweist), insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkohole oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Phenole, vor allem n-Alkanole (Fettalkohole) mit 9 bis 18 C-Atomen, z. B. n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol oder n-Octadecanol; die Additive (j) sind teilweise strukturgleich mit den bei Alkoxylierungen unter Verwendung der entsprechend additierten Mischhydroxide I oder II als Ausgangsmaterialien eingesetzten Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen wie den Verbindungen III;

(k) aliphatische C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatische C<sub>7</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren wie sie

beispielsweise in der DE-A 40 10 606 und der DE-A 40 34 305 beschrieben sind.

Es können auch Gemische der genannten Additive aus einer der Klassen (a) bis (k) oder aus verschiedenen dieser Klassen eingesetzt werden.

Die Halbester (c) können vorteilhaft durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäureanhydride, beispielsweise der Anhydride (d), mit Alkoholen wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkanolen erhalten werden. Als Alkohol-Komponente können auch Gemische eingesetzt werden. Als Anhydrid-Komponente eignet sich beispielsweise Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid.

Dabei ist es auch möglich, die Alkohol-Komponente im Überschuß einzusetzen, so daß sie gleichzeitig als Lösungsmittel bei der Modifizierung der Mischhydroxide dient. Falls bei der Alkoxylierung ein Alkohol als Wasserstoff-aktive Verbindung dient, wird am besten dieser Alkohol für die Umsetzung mit Anhydriden gewählt, so daß ein aufwendiges Filtrieren und Trocknen entfallen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man bei Alkoxylierungsverfahren ein Mischhydroxid I oder II, welches als Additiv Benzolmono- oder -dicarbonsäuren, bei denen der Benzolkern noch zusätzlich durch ein bis drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, Phenyl-C<sub>2</sub>- bis -C<sub>4</sub>-alkansäuren, Cyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-C<sub>2</sub>- bis -C<sub>4</sub>-alkansäuren, Phthalsäure-, Hexahydrophthalsäure-, Maleinsäure- oder Terephthalsäure-C<sub>1</sub>- bis -C<sub>18</sub>-alkylhalbester, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkalimetall-Dodecylsulfate, n-Dodecan, n-Alkanole mit 9 bis 18 C-Atomen oder Salze der genannten Säuren.

Ganz besonders bevorzugt werden als Additiv Benzoesäure und ihre Alkalimetallsalze wegen der hervorragenden Eigenschaften als Alkoxylierungskatalysatoren und der Wirtschaftlichkeit dieser Verbindungen, d. h. ihrer leichten und preiswerten Zugänglichkeit.

Das molare Verhältnis der Additive (a) bis (k) zu den Mischhydroxiden I oder II beträgt üblicherweise 0,01 : 1 bis 10 : 1, vor allem 0,05 : 1 bis 5 : 1, insbesondere 0,2 : 1 bis 2 : 1.

Die Struktur der Mischhydroxide bleibt nach der Modifizierung mit den Additiven (a) bis (k) im wesentlichen erhalten; insbesondere bleiben die Polykationen im wesentlichen unverändert. Die Abstände der Polykationen voneinander können bei der Modifizierung mehr oder weniger stark verändert werden. In einigen Fällen befinden sich die Additive nach der Modifizierung in neutraler oder anionischer Form zwischen den Polykationen der Mischhydroxide, wobei sie die dort befindlichen Anionen ganz oder teilweise verdrängen können. In bestimmten Fällen kann die Modifizierung der Mischhydroxide auch als eine Art Austausch der ursprünglich vorhandenen Anionen gegen Additiv-Anionen bzw. aus dem Additiv gebildete Anionen angesehen werden. Die Einlagerung der Additive zwischen die Polykationen der Mischhydroxide zeigt sich in der Regel durch eine Aufweitung des Abstands zwischen den Polykationen und kann durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Eine derartige Modifizierung kann zum Zwecke der Hydrophobierung, der Veränderung der Dispergierbarkeit, der Veränderung der katalytischen Eigenschaften und/oder der Veränderung der rheologischen Eigen-



schaften der Mischhydroxide erfolgen. In anderen Fällen bewirkt die Modifizierung lediglich eine Beschichtung der Mischhydroxide auf deren Oberfläche, wobei der Abstand der Polykationen unverändert bleibt. Eine derartige oberflächliche Beschichtung wird auch als "coating" bezeichnet und kann z.B. auch zur Hydrophobierung der Mischhydroxide dienen.

Vor der Durchführung der verfestigenden Formgebungsprozesse können ein oder mehrere Bindemittel zugegeben werden. Bindemittel dienen zur Stabilitäts-erhaltung der geformten Produkte; sie haben die Eigenschaft, die Primärpartikel zu Sekundärpartikel zusammenzuführen und gebildete große Agglomerate zu erhalten. Als derartige Bindemittel werden hier üblicherweise solche auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Bindemittel aus der Gruppe Aluminiumhydroxide, Aluminiumoxid-Hydrate, Kieselgele, Kieselsole, Kieselsäuren, Tetraalkoxysilane, Kaoline und Aluminiumsilicate ausgewählt.

Beispiele für Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxid-Hydrate sind Böhmit, Pseudoböhmit, Gibbsit und Bayerit.

Kieselgele (Silicagele, Kieselsäuregele) sind kolloidale geformte oder ungeformte Kieselsäure von elastischer bis fester Konsistenz mit lockerer bis dichter Porenstruktur und hohem Adsorptionsvermögen. Kieselgel-Oberflächen weisen Aciditätseigenschaften auf. Kieselgel stellt man üblicherweise aus Wasserglas durch Umsetzung mit Mineralsäuren her.

Kieselsole sind wäßrige anionische Lösungen von kolloidalem, amorphem  $\text{SiO}_2$ .

Unter den Kieselsäuren lassen sich neben den im Naßverfahren hergestellten Kieselsäuren besonders vorteilhaft die thermisch gewonnenen, d. h. üblicherweise durch Flammenhydrolyse von  $\text{SiCl}_4$  hergestellten hochdispersen "pyrogenen"  $\text{SiO}_2$ -Qualitäten einsetzen (z. B. Aerosile®). Vorzugsweise wird Kieselsäure mit einer Agglomerat-Teilchengröße von 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 15 Mikrometer, und einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 95 bis 100, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-%, verwendet.

Beispiele für übliche Tetraalkoxysilane sind Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetra-iso-propoxysilan und Tetra-n-butoxysilan.

Kaoline sind im Boden natürlich vorkommende hydratisierte Aluminiumsilicate (Tone), die wegen ihrer früheren Hauptverwendung auch Porzellanerden ("China-Clays") genannt werden. Hauptbestandteile sind der triklin Kaolinit und die monoklinen Dickit und Nakrit zusammen mit Montmorillonit und gelförmigen Tonerdesilicaten (Allophanen).

Aluminiumsilicate sind Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , die in der Natur als Andalusit, Disthen, Mullit, Sillimanit usw. vorkommen. Aluminiumsilicat-Mineralen, in denen Al anstelle von Si Gitterplätze im Kristallgitter einnimmt, sind die Alumosilicate (z. B. Ultramarine, Zeolithe, Feldspäte). Frisch gefällte Aluminiumsilicate sind feindispers mit großer Oberfläche und hohem Adsorptionsvermögen, weshalb sie auch für eine Reihe verschiedener anderer technischer Anwendungsgebiete von Interesse sind.

Werden Bindemittel mitverwendet, werden sie in der Regel in solch einer Menge im entsprechenden Verfahrensschritt der Herstellung der geformten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide I bzw. II zugegeben, daß das fertige geformte Produkt einen Gehalt von

mehr als 0 bis 50 Gew.-% hiervon aufweist. Bevorzugte Gehalte liegen bei 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere bei 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem bei 0,1 bis 5 Gew.-%.

Die Herstellung der bindemittelhaltigen, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide I bzw. II kann in vorteilhafter Weise auf den drei nachfolgend beschriebenen Wegen erfolgen.

Der erste Weg (i) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen I bzw. II — in direkter Synthese ("in situ") — aus wäßrigen Lösungen von M(II)- und M(III)-Salzen bzw. wäßrigen Lösungen von Lithium- und Aluminiumsalzen alkalisch in Gegenwart der Additive (a) bis (k) fällt und in Anwesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen durch verfestigende Formgebungsprozesse formt. Die Zugabe der Bindemittel kann zu den wäßrigen Lösungen oder unmittelbar vor der Formung erfolgen. Die Formung kann in Gegenwart eines Lösungsmittels vorgenommen werden.

Der zweite Weg (ii) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht modifizierten Mischhydroxide mit den Additiven (a) bis (k) in Anwesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen bei Temperaturen von 0 bis  $200^\circ\text{C}$  umsetzt und dabei gleichzeitig oder anschließend durch verfestigende Formgebungsprozesse formt. Die Formung und/oder die Umsetzung kann in Gegenwart eines Lösungsmittels vorgenommen werden.

Der dritte Weg (iii) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht modifizierten Mischhydroxide auf Temperaturen  $> 200^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei die Temperatur nur so hoch gewählt werden darf, daß das Mischhydroxid anschließend wieder vollständig in die ursprüngliche Kristallstruktur zurückkehren kann, das so behandelte Mischhydroxid mit den Additiven (a) bis (k) umsetzt und in Anwesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen durch verfestigende Formgebungsprozesse formt. Vorzugsweise erwärmt man die Mischhydroxide im ersten Schritt auf mehr als  $200^\circ\text{C}$  bis  $280^\circ\text{C}$ , insbesondere auf 210 bis  $250^\circ\text{C}$ . Die Formung kann in Gegenwart eines Lösungsmittels vorgenommen werden.

Selbstverständlich sind alle drei Wege (i), (ii) und (iii) auch anwendbar zur Herstellung entsprechender geformter Mischhydroxide I bzw. II, welche keine Bindemittel enthalten.

Bei Weg (ii) geschieht die Umsetzung in der Regel durch Mischen aller Komponenten in einer geeigneten Apparatur, z. B. einem Rührkessel, Mischer, Knetter, Koller, Muller oder einer Kugelmühle, vorzugsweise bei leicht erhöhter Temperatur, etwa  $60^\circ$  bis  $200^\circ\text{C}$ . Man arbeitet üblicherweise bei Drücken von 0,1 bis 50 bar, vorzugsweise 0,5 bis 20 bar. Falls ein Lösungsmittel anwesend sein soll, haben sich hierbei Wasser, Aceton oder ein Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol bewährt. Die Komponenten werden meist vor oder nach dem Erhitzen kompaktiert. Der Umsetzung kann sich eine Nachbehandlung mit Lösungsmittel und/oder eine Trocknung anschließen.

Bei Weg (iii) geschieht die Umsetzung mit den Additiven (a) bis (k) in der Regel durch Mischen der Komponenten in einer geeigneten Apparatur, z. B. einem Mischer, Knetter, Koller, Muller oder einer Kugelmühle bei stark erhöhter Temperatur, meist bei etwa  $25^\circ$  bis  $400^\circ\text{C}$ . Das Bindemittel kann vor oder nach dem Erhitzen zugegeben werden. Ebenfalls kann vor oder nach dem Erhitzen kompaktiert werden. Der Umsetzung kann sich eine Nachbehandlung mit Lösungsmittel und/



oder eine Trocknung anschließen. Durch die Temperaturbehandlung wird zunächst die Struktur des Mischhydroxids zumindest teilweise zerstört. Nach der Behandlung mit dem Additiv wird die ursprüngliche Struktur des Mischhydroxids wieder erhalten, insbesondere, wenn eine Nachbehandlung mit Wasser stattfindet. Die Vortrocknung des Mischhydroxids bei Temperaturen > 200°C kann vor der Umsetzung mit den entsprechenden Additiven und Bindemitteln auch separat in geeigneten Öfen durchgeführt werden.

Für die erfindungsgemäß durchzuführenden verfestigenden Formgebungsprozesse können im Prinzip alle Methoden zu einer entsprechenden Formung verwendet werden, wie sie bei Katalysatoren allgemein üblich sind. Bevorzugt werden Prozesse, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder sonstige Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mischungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenenfalls erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalzinierungsschritt.

Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,3 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper enthalten praktische keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,3 mm Mindestpartikeldurchmesser, d. h. keinen "Feinstaub".

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zur Erzeugung der geformten Mischhydroxide I bzw. II durch verfestigende Formgebung zuerst durch Kneten, Kollern, Mullern oder Extrudieren kompaktiert und anschließend durch Versträngen, Tablettieren oder Spritzgießen geformt.

Die verstrangten, nicht zerkleinerten Mischhydroxide I bzw. II können beispielsweise in einen Reaktor eingehängt oder dort auf einer Siebplatte vorgelegt werden. Somit ist der Abrieb durch mechanische Kräfte minimal. Die Stränge können nach Gebrauch mit Hilfe eines groben Filters entfernt werden.

Da die bindemittelhaltigen, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxide I und II neue Stoffe darstellen, sind auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung bindemittelhaltige, aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide der allgemeinen Formel I oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet, n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann, welche mit

- (a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
- (b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren

oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,

(c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,

(d) Carbonsäureanhydriden,

(e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,

(f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten,

(g) langkettigen Paraffinen,

(h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen, Alkoholen oder Phenolen oder

(k) aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C<sub>7</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert sind, mit einem Gehalt an einem oder mehreren Bindemitteln auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen von mehr als 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der bindemittelhaltigen Mischhydroxide.

In erster Linie sind hier solche bindemittelhaltige Mischhydroxide I und II gemeint, die im Sinne der vorliegenden Erfindung durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind. Da aber auch entsprechende nicht geformte bindemittelhaltige Mischhydroxide im Stand der Technik noch nicht beschrieben sind, sollen diese hier mit umfaßt sein.

Die mit den Additiven (a) bis (k) und gegebenenfalls den genannten Bindemitteln modifizierten geformten Mischhydroxiden I und II können hervorragend als Katalysatoren zur Alkoxylierung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden. Sie haben den Vorteil, daß sie eine hohe Selektivität und eine hohe Reaktivität aufweisen und damit sehr kurze Reaktions- und Cycliszeiten bei der Alkoxylierung auftreten. Zudem ist das Nebenproduktspektrum sehr gering, insbesondere erhält man geringe Polyalkylenglykolwerte. Die hergestellten Alkoxylierungsprodukte weisen somit eine sehr enge Homologenverteilung auf. Derartige Alkoholalkoxylate, besonders Alkoholethoxylate, haben gegenüber den breiter-verteilten Produkten, meist hergestellt mit Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriummethylat, anwendungstechnische Vorteile. So zeigen sie z. B. niedrigere Fließpunkte, geringere Grenzflächenspannungen, bessere Wasserlöslichkeit und — durch die Verringerung des freien Alkohols (der nicht alkoxylierten Ausgangsverbindung) bedingt — einen besseren Geruch.

Die erfindungsgemäß geformten Mischhydroxide I und II haben bei der Alkoxylierung vor allem den Vorteil, daß sie nach der Reaktion durch Filtration oder einfaches Dekantieren leicht wieder entfernt werden können. Es ist in der Regel kein Filtrationshilfsmittel erforderlich. Sogar beim Einsatz von zermahlenem Katalysatormaterial ist eine Abtrennung ohne Hilfsmittel möglich.

Nach erfolgtem Einsatz sind die erfindungsgemäß geformten Mischhydroxide I und II im Prinzip wiederverwendbar, nachdem sie in geeigneter Weise aus der Reaktionsmischung abgetrennt wurden.

Somit ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids der allgemeinen Formel I oder II







in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,  
M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,  
A mindestens ein anorganisches Anion und  
L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,  
n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei  
mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit be-  
zeichnet und  
x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und  
m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,  
welche mit

- (a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
- (b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,
- (d) Carbonsäureanhydriden,
- (e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,
- (f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten,
- (g) langkettigen Paraffinen,
- (h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen,
- (j) Alkoholen oder Phenolen oder
- (k') aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C<sub>2</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die mit den Additiven (a) bis (k') modifizierten Mischhydroxide I bzw. II durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind.

Als Additive (k') können neben den oben genannten C<sub>7</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren auch C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Monocarbonsäuren verwendet werden, wie sie beispielsweise in der DE-A 40 10 606 und der DE-A 40 34 305 beschrieben sind.

Als Verbindung mit aktiven Wasserstoffatomen können alle Verbindungen eingesetzt werden, die ein oder mehrere acide Wasserstoffatome aufweisen, welche mit Alkylidenoxiden reagieren können. Insbesondere sind hierbei Alkohole, Phenole, Kohlenhydrate, Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Amine und Mercaptane zu nennen, welche unter die allgemeine Formel III



fallen, in der R einen üblichen Kohlenwasserstoffrest bezeichnet, der noch Heteroatome enthalten und weitere funktionelle Gruppen tragen kann, Y für O, S, NH oder NR steht und k 1, 2, 3 oder höhere Werte, etwa bis 6, bedeutet.

Je nach Wert von k können die Reste R mono-, di-, tri- oder polyvalent sein. Bevorzugt werden mono- und divalente Reste, die größte Bedeutung kommt monovalenten Resten zu.

Als Reste R sind vor allem zu nennen:

- geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>—C<sub>30</sub>-Alkylgruppen und C<sub>3</sub>—C<sub>30</sub>-Alkenylgruppen, welche

durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein und zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, iso-Tridecyl, Myristyl, Cetyl, Stearyl, Eicosyl, 2-Propenyl, Oleyl, Linolyl, Linolenyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 4-Methoxybutyl, 4-(4'-Methoxybutoxy)butyl, 2-Hydroxyethyl oder 4-Hydroxybutyl;  
— C<sub>1</sub>—C<sub>30</sub>-Acylgruppen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können, z. B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Valeryl, Decanoyl, Lauroyl, Myristoyl, Palmitoyl, Stearoyl oder Lactyl;  
— Kohlenhydrat-Reste von Mono- oder Disacchariden für den Fall Y=O, z. B. von Glucose, Mannose, Fructose, Saccharose, Lactose oder Maltose sowie Alkylmono- oder Alkylpolyglucoside oder Sorbitanester;  
— Arylgruppen mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen, welche zusätzlich durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen und Aminogruppen substituiert sein können, z. B. Phenyl, Toly, Xyl, Hydroxyphenyl, Methoxyphenyl, Aminophenyl oder Naphthyl;  
— Arylcarbonylgruppen mit insgesamt 7 bis 21 C-Atomen, welche zusätzlich durch C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxygruppen und Aminogruppen substituiert sein können, z. B. Benzoyl;  
— divalente Reste, die sich beispielsweise für den Fall Y=O von Diolen, Dihydroxyaromaten oder Bisphenolen ableiten, wie 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Phenylen oder der Rest von Bisphenol A;  
— trivalente Reste, die sich beispielsweise für den Fall Y=O von Triolen wie Glycerin ableiten;  
— polyvalente Reste, die sich insbesondere von Polyolen (Y=O), z. B. Pentaerythrit, oder von Kohlenhydraten ableiten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als wasserstoffaktive Verbindungen III C<sub>1</sub>—C<sub>30</sub>-Alkanole und C<sub>3</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenole, insbesondere C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkanole und -Alkenole (Fettalkohole) eingesetzt.

Als C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylidenoxide kommen vor allem 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid und insbesondere Ethylenoxid in Betracht.

Die erfindungsgemäß geformten Mischhydroxide I bzw. II werden bei den Alkoxylierungsreaktionen in der Regel in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen, eingesetzt.

Die Alkoxylierungsreaktionen werden üblicherweise bei 80 bis 230°C, vorzugsweise bei 100 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 160 bis 180°C durchgeführt. Die Reaktion wird in der Regel unter Druck durchgeführt, beispielsweise arbeitet man in einem Autoklaven bei 2 bis 10 bar, insbesondere 3 bis 7 bar. Man führt die Umsetzung vorteilhafterweise ohne Lösungsmittel durch; ein inertes Lösungsmittel kann aber zugegeben sein.

#### Beispiele

#### Beispiel 1

Herstellung des geformten Katalysators A (ohne Bindemittel)



200 g handelsüblicher Hydrotalkit (C300 der Fa. Giuliani) wurden im Stickstoff gespülten Ofen bei 250°C 16 h lang getrocknet. 100 g des vorgetrockneten Hydrotalkits wurden mit 10,8 g Benzoesäure durchgemischt und anschließend im Knetter bei 80°C 1 h lang homogenisiert. Danach wurde der modifizierte Hydrotalkit abgekühlt und mit 115 ml Wasser 1 h lang im Knetter verdichtet. Die so erhaltene Masse wurde dann bei einem Preßdruck von 70 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser geformt. Der so erhaltene Katalysator wurde dann im Stickstoff gespülten Ofen bei 250°C 24 h lang nachgetrocknet.

#### Beispiel 2

##### Herstellung des geformten Katalysators B (mit Bindemittel)

200 g handelsüblicher Hydrotalkit (C300 der Fa. Giuliani) wurden im Stickstoff gespülten Ofen bei 250°C 16 h lang getrocknet. 100 g des vorgetrockneten Hydrotalkits wurden mit 10,8 g Benzoesäure durchgemischt und anschließend im Knetter bei 80°C 1 h lang homogenisiert. Danach wurde der modifizierte Hydrotalkit abgekühlt und mit 5,5 g handelsüblichem hochreinem Aluminiumhydroxid mit Böhmit-Struktur (Pural®SB der Fa. Condea) und 115 ml Wasser 1 h lang im Knetter verdichtet. Die so erhaltene Masse wurde dann bei einem Preßdruck von 70 bar zu Strängen mit 2 mm Durchmesser geformt. Der so erhaltene Katalysator wurde dann im Stickstoff gespülten Ofen bei 250°C 24 h lang nachgetrocknet.

#### Beispiel 3

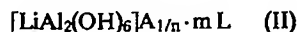
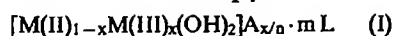
##### Ethoxylierung von Dodecanol

Die nachfolgenden Ethoxylierungen wurden in ansich bekannter Weise durchgeführt. Dabei wurde jeweils der Katalysator A oder B aus Beispiel 1 bzw. 2 in den üblichen Mengen zugesetzt. Man arbeitete in Druckautoklaven mit Rühr- oder Schütteltechnik bei Temperaturen von 60 bis 230°C sowie Drücken von 1 bis 10 bar. Nach der Reaktion wurde das Produkt durch einfache Filtration über eine Drucknutsche, einen Plattenfilter oder eine Glasfritte vom Katalysator abgetrennt. Es war auch möglich, das Ethoxylat nach kurzem Stehen abzudekantieren.

In einem üblichen Laboransatz wurden 558,9 g Dodecanol mit 11,2 g eines der genannten Katalysatoren in einem Autoklaven vorgelegt, dreimal mit Stickstoff abgepreßt und auf 170°C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 660 g Ethylenoxid kontinuierlich bei einem maximalen Druck von 6 bar zudosiert. Nach vollständiger Ethylenoxid-Zugabe wurde bis zur Druckkonstanz gewartet. Die Reaktionsmischung wurde bei 80°C dreimal mit Stickstoff gespült und anschließend im Wasserstrahlvakuum entgast. Der Katalysator wurde durch einfache Filtration — wie oben angegeben — abgetrennt. Man erhielt 1230 g des entsprechenden Ethoxylates.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden der allgemeinen Formel I oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,  
M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,  
A mindestens ein anorganisches Anion und  
L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,  
n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und  
x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und  
m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann,  
welche mit

- (a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,
- (b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,
- (c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,
- (d) Carbonsäureanhydriden,
- (e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,
- (f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten,
- (g) langkettigen Paraffinen,
- (h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen,
- (j) Alkoholen oder Phenolen oder
- (k) aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C<sub>7</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert sind, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Additiven (a) bis (k) modifizierten Mischhydroxide I bzw. II durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt werden.

2. Verfahren zur Herstellung von aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I oder II nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor Durchführung der verfestigenden Formgebungsprozesse ein oder mehrere Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen zugegeben werden.

3. Verfahren zur Herstellung von bindemittelhaltigen, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I oder II nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel aus der Gruppe Aluminiumhydroxide, Aluminiumoxid-Hydrate, Kieselgele, Kieselsole, Kieselsäuren, Tetraalkoxysilane, Kaoline und Aluminiumsilicate ausgewählt werden.

4. Verfahren zur Herstellung von bindemittelhaltigen, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I oder II nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen I bzw. II aus wäßrigen Lösungen von M(II)- und M(III)-Salzen bzw. wäßrigen Lösungen von Lithium- und Aluminiumsalzen alkalisch in Gegenwart der Additive (a) bis (k) fällt und in Anwesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen durch verfestigende Formgebungsprozesse formt.

5. Verfahren zur Herstellung von bindemittelhaltigen, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I und II nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht modifizierten Mischhydroxide mit den Additiven (a) bis (k) in An-





wesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen bei Temperaturen von 0 bis 200°C umsetzt und dabei gleichzeitig oder anschließend durch verfestigende Formgebungsprozesse formt.

6. Verfahren zur Herstellung von bindemittelhaltigen, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I oder II nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die nicht modifizierten Mischhydroxide auf Temperaturen > 200°C erwärmt, wobei die Temperatur nur so hoch gewählt werden darf, daß das Mischhydroxid anschließend wieder vollständig in die ursprünglich Kristallstruktur zurückkehren kann, das so behandelte Mischhydroxid mit den Additiven (a) bis (k) umsetzt und in Anwesenheit eines oder mehrerer Bindemittel auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen durch verfestigende Formgebungsprozesse formt.

7. Verfahren zur Herstellung von aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxiden I oder II nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur verfestigenden Formgebung zuerst durch Kneten, Kollern, Mullern oder Extrudieren kompaktiert und anschließend durch Versträngen, Tabletieren oder Spritzgießen geformt wird.

8. Bindemittelhaltige, aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide der allgemeinen Formel I oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion, M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion, A mindestens ein anorganisches Anion und L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann, welche mit

(a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,

(b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,

(c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,

(d) Carbonsäureanhydriden,

(e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,

(f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten,

(g) langkettigen Paraffinen,

(h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen,

(j) Alkoholen oder Phenolen oder

(k) aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C<sub>7</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert sind, mit einem Gehalt an einem oder mehreren Bindemitteln auf Basis aluminium- und/oder siliciumhaltiger Verbindungen von mehr als 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der bindemittelhaltigen Mischhydroxide.

9. Bindemittelhaltige, aus Polykationen aufgebaute Mischhydroxide I oder II nach Anspruch 8, welche durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind.

10. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylierungsprodukten mit verbesserter Filtrierbarkeit durch Umsetzung von Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden in Gegenwart eines mit Additiven modifizierten, aus Polykationen aufgebauten Mischhydroxids der allgemeinen Formel I oder II



in denen

M(II) mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A mindestens ein anorganisches Anion und

L ein organisches Lösungsmittel oder Wasser bedeutet,

n die Wertigkeit des anorganischen Anions A oder bei mehreren Anionen A deren mittlere Wertigkeit bezeichnet und

x einen Wert von 0,1 bis 0,5 und

m einen Wert von 0 bis 10 annehmen kann, welche mit

(a) aromatischen oder heteroaromatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen,

(b) aliphatischen Mono- oder Polycarbonsäuren oder deren Salzen mit einem isocyclischen oder heterocyclischen Ring in der Seitenkette,

(c) Halbestern von Dicarbonsäuren oder deren Salzen,

(d) Carbonsäureanhydriden,

(e) aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren oder deren Salzen,

(f) C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylsulfaten,

(g) langkettigen Paraffinen,

(h) Polyetherolen oder Polyetherpolyolen,

(j) Alkoholen oder Phenolen oder

(k') aliphatischen C<sub>4</sub>- bis C<sub>44</sub>-Dicarbonsäuren oder aliphatischen C<sub>2</sub>- bis C<sub>34</sub>-Monocarbonsäuren

als Additiven modifiziert sind, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Additiven (a) bis (k') modifizierten Mischhydroxide I bzw. II durch verfestigende Formgebungsprozesse geformt worden sind.



- Leerseite -